

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05094

研究課題名(和文)フェムト秒レーザー誘起プラズマにおける気相反応制御因子の解明

研究課題名(英文) Study on the controlling factors of gaseous reaction in femtosecond laser induced plasma

研究代表者

松田 晃孝 (Matsuda, Akitaka)

名古屋大学・理学研究科・講師

研究者番号：10413999

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：フェムト秒レーザー誘起プラズマにおける気相多体反応過程の理解を目指し、プラズマ反応によって生成される分子を反応チャンバーから質量分析計に直接サンプリングできる装置の構築を行った。エチレンガス(-0.6気圧)が導入された反応チャンバーに強レーザーパルス(-50 fs)を集光してレーザープラズマを発生させ質量分析を行った。その結果、レーザー場強度の増加に伴って、より炭素鎖長の長い分子が生成されるとともに、生成される分子の多様化が観測され、レーザー場強度に対して反応が鋭敏に変化することが見いだされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学反応における結合の切断や生成は分子内の電子の動きに決定づけられていることから、外場を用いて電子の動きを自在に操作することができれば化学反応を能動的に制御することが可能となる。本研究では、フェムト秒強レーザー場において利用されてきたレーザーパルス波形整形による解離反応制御の手法を、気相プラズマにおける多体反応へと展開するための基盤となる装置の構築を行い、その有用性を明らかにした。今後、様々な分子に適用し、反応過程の理解と制御因子の解明を進めることで、化学反応の高効率、高選択的な制御へ貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed a plasma reaction analyzer in order to investigate the many-body reaction mechanism of gaseous molecules in femtosecond laser-induced plasma. Intense femtosecond laser pulses (~50 fs) were focused into a reaction chamber filled with gaseous ethylene (-0.6 atm). The reaction product was directly sampled from the reaction chamber to a time-of-flight mass spectrometer through a differential pumping stage. Along with the increase in the laser field intensity, molecules with longer carbon chain were generated. In addition, it is found that a variety of molecules were generated at higher intensities, suggesting that many-body reaction in femtosecond laser-induced plasma reaction is sensitive to the laser field intensity.

研究分野：光分子科学

キーワード：強レーザー場 レーザーフィラメント レーザー誘起プラズマ 質量分析

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化学反応における結合の切断や生成は分子内の電子の動きに支配されていることから、外場を用いて電子の動きを制御することができれば反応を能動的に制御することができる。近年のレーザー技術の発展は、分子内において電子を束縛している電場と同程度の強度を持つフェムト秒強レーザー場の発生を可能とし、パルス波形整形技術と組み合わせて電子ダイナミクスを制御することで分子内の特定の結合を準選択的に切断可能であることが示されてきた。

このようなフェムト秒強レーザー場の波形整形自由度を利用した反応制御の手法を気相プラズマ反応に適用することで、複数の分子が関与する多体反応においても反応制御が実現可能であると期待される。実際、研究代表者らによって、フェムト秒レーザー誘起プラズマにおいて気相エチレンからアモルファスカーボン薄膜やナノ粒子が生成され、レーザー光の強度を変化させることで生成物の sp^2/sp^3 炭素比率やナノ粒子の粒子径を大きく変化させることが可能であることが示されてきた[1]。

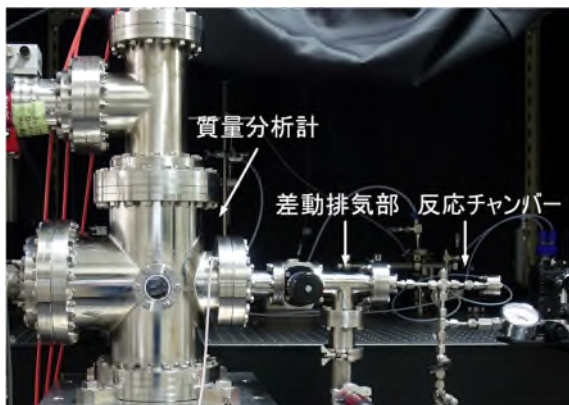
2. 研究の目的

上記を踏まえ、本研究では気相プラズマ反応により生成される分子を反応チャンバーから質量分析計に直接サンプリング可能なプラズマ反応解析装置を新たに構築することで、フェムト秒レーザー誘起プラズマにおける多体反応メカニズムを解明する。特に反応の変化が観測された炭化水素分子をモデル系として研究を行い、レーザー光の幅広いパラメータ（強度、パルス幅・偏光・波長など）に対してプラズマ反応がどのように変化するかを系統的に調べることで、反応制御に強く関わる因子を解明する。

3. 研究の方法

(1) 直接質量分析計測

飛行時間型質量分析計を備えたプラズマ反応解析装置を新たに構築し、フェムト秒レーザー誘起プラズマ反応において生成される分子を反応チャンバーから直接サンプリングし質量分析を行う。本研究ではレーザーファイラメントを反応場として用いるため、反応チャンバー内が1気圧程度の高い圧力条件下で実験を行う。このため、本装置では反応チャンバーと質量分析計の間に差動排気部を導入し、質量分析計内の圧力を 10^{-6} Torr 台に保つこととした。質量分析には幅広い質量範囲において高い分解能を有するWiley-Maclaren型の飛行時間型質量分析計を設計、製作した。チタンサファイアレーザー再生増幅器からの出力（中心波長 800 nm, パルス幅 \sim 50 fs, 繰り返し周波数 1 kHz）を2つに分割し、一方は反応レーザー光として平凸レンズを用いて反応チャンバー内に集光させた。もう一方のレーザー光はイオン化レーザー光として平凸レンズを用いて質量分析チャンバー内に集光した。イオン化された分子は、マイクロチャンネルプレート (MCP) 検出器によって検出し、信号増幅器を用いて MCP からの電気信号を増幅した後に、ディスクリミネータによって弁別した上でコンピュータへと取り込み質量スペクトルを取得した。



構築したフェムト秒レーザー誘起プラズマ反応装置

(2) 気相多体反応のレーザーパラメータ依存性

チタンサファイアレーザー再生増幅器からの出力（中心波長 800 nm, パルス幅 \sim 50 fs, 繰り返し周波数 1 kHz）を、平凸レンズを用いてガスセル内に集光しレーザー誘起プラズマを発生させた。ガスセルへの試料ガスの供給は窒素をキャリアガスとしたヘキサンのバブリングによって流量 150 mL/min で連続的に行い、実験中はガスセル内の圧力を 1 atm に保った。反応後の試料ガスは冷却トラップ (-72°C) により液体として回収し、紫外吸収分光測定により生成物の分析を行った。レーザー誘起プラズマにおいては、光カー効果による自己収束やプラズマによる発散などの非線形効果が起こることから、パルス幅やエネルギーなどのレーザーパラメータのみからレーザー場強度を決定することが困難である。そこで、レーザー誘起プラズマにおける窒素の発光分布測定からレーザー場強度を直接的に評価した。レーザー偏光は $\lambda/4$ 波長板を用いて直線偏光から円偏光に変化させた。また、反応レーザー光の繰り返し周波数はオプティカルチョッパーを用いて変化させた。

4. 研究成果

(1) 直接質量分析計測

① 構築した直接質量分析装置の校正・評価

装置の校正・評価を行うために、レーザー誘起プラズマを利用したリモートセンシングの研究において主要なターゲットとされてきた空気を対象として実験を行った。1気圧に保たれた反応チャンバー内にレーザー光を集光しプラズマを発生させた。反応レーザー光の照射の有無にかか

わらず質量スペクトルには H_2O^+ , N_2^+ , NO^+ , O_2^+ に関するピークが観測されたが、スペクトル強度にほぼ変化が見られなかったことから多くの分子が未反応であることが示された。一方で、質量電荷比 (m/z) が 44~50 の領域に着目してみると、反応レーザー光の照射時に見られる $m/z = 48$ のピークが未照射時には観測されていないことが見いだされた。これは、レーザーフィラメントによる生成物であると考えられ、質量電荷比から O_3^+ であると考えられる。空気中のレーザーフィラメントにおいて O_3 が生成されることは、紫外吸収分光に基づく O_3 アナライザを用いた研究で明らかになっており、今回開発した装置がフェムト秒レーザー誘起プラズマ反応における生成物の分析に有用であることが示された。

② 気相エチレンの多体反応

研究代表者らによって多体反応の確認されている気相エチレンを対象として実験を行った。反応レーザー光のレーザー場強度が低い条件においては、1,3-ブタジエンが主な生成物として観測された。一方で、レーザー場強度が高い条件においては、より長鎖の炭化水素化合物を含む多様な分子の生成を観測され、レーザー場強度によって生成物が大きく変化することが明らかとなった。

(2) 気相多体反応のレーザーパラメータ依存性

① 強度依存性

紫外吸収スペクトルには 200 nm に強いピーク、218, 226 nm に弱いピークが観測され、それぞれ炭素数 6 および 8 のポリイン、 C_6H_2 および C_8H_2 に帰属された。また、これらのピークに加え、波長とともに単調減少する幅の広い背景信号が観測されたが、この信号は種々の炭化水素化合物による吸収が重畳したものであると考えられる。ポリイン以外の成分に由来する幅広い背景信号をカーブフィッティングにより求め、元の紫外吸収スペクトルから差し引くことで、ポリイン生成量のレーザー場強度依存性を得た。ポリイン生成量はレーザー場強度の増加に伴って非線形的に増加することが明らかとなった。

フェムト秒レーザー誘起プラズマにおける多体反応の素反応である強レーザー場誘起単分子反応との比較を行うため、超高真空条件下においてヘキサンから生成される親イオンおよび解離イオンの収量のレーザー場強度依存性を測定した。いずれの強度においても解離イオンと比較して親イオンの収量は少なく、単分子解離反応が支配的であることが分かった。ポリイン生成量の非線形性がヘキサンの単分子解離反応と比較して大きく変わらないことから、レーザー誘起プラズマにおける気相ヘキサンからのポリイン生成は、解離フラグメント同士の結合ではなく、フラグメントと周囲に多量に存在する親分子との反応が主要な経路であることが示唆された。

② 偏光依存性

円偏光を用いて同様の計測を行ったところ、直線偏光の場合と比較して、いずれのレーザー場強度においても生成量が減少することが見いだされた。円偏光では、直線偏光と同じエネルギーのレーザー光に対して電場振幅が $1/\sqrt{2}$ 倍になることを考慮して考えると、円偏光の方がわずかに生成量は多くなった。これは、直線偏光から円偏光にすることによって異なる反応経路が加わるためと考えられる。

③ 繰り返し周波数依存性

高い繰り返し周波数のパルスレーザー光源を用いてプラズマ反応を誘起した場合、準安定な反応中間体に連続的にレーザー光が照射されることにより反応が進行することが示唆されている。そこで、生成物の繰り返し周波数依存性を調べることで、強レーザー場における多体反応はパルス毎に誘起される独立した過程なのかを明らかにし、多体反応の理解を深めることを目指した。異なる繰り返し周波数における単位レーザー照射あたりの生成物の吸収スペクトルを比較したところ、250~1000 Hz の範囲ではスペクトル形状に大きな変化は観測されなかった。

<引用文献>

[1] A. Matsuda, T. Hayashi, R. Kitaura, A. Hishikawa, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1426.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 松田晃孝	4. 巻 16
2. 論文標題 レーザーフィラメント	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 しょうとつ	6. 最初と最後の頁 40
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 A. Matsuda, T. Hayashi, R. Kitaura, A. Hishikawa	4. 巻 46
2. 論文標題 Femtosecond Laser Filamentation in Gaseous Ethylene: Formation of Hydrogenated Amorphous Carbon	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1426 ~ 1429
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.170613	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 A. Matsuda
2. 発表標題 Laser-field parameter dependence of many-body reaction of gaseous hydrocarbon in femtosecond laser filament
3. 学会等名 15th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田晃孝，谷健太郎，久保千瑛，橋ヶ谷かすみ，菱川明栄
2. 発表標題 フェムト秒レーザーフィラメントにおける気相多体反応：レーザー場強度依存
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Matsuda, K. Hashigaya, M. Sawaki, A. Hishikawa
2. 発表標題 Laser-field parameter dependence of association reaction of gaseous C ₆ H ₁₄ in femtosecond laser filament
3. 学会等名 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松田晃孝, 橋ヶ谷かすみ, 澤木美里, 菱川明栄
2. 発表標題 フェムト秒レーザーフィラメントにおける気相C ₆ H ₁₄ の会合反応: レーザーパラメーター依存性
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Matsuda
2. 発表標題 Many-body reaction of C ₆ H ₁₄ in femtosecond laser filament: Laser parameter dependence
3. 学会等名 13th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松田晃孝, 林貴大, 菱川明栄
2. 発表標題 フェムト秒強レーザー場による気相エチレンからの水素化アモルファスカーボンの生成
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

ホームページ等
<http://photon.chem.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----